



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 8/00, 4/04, 4/32, 4/50, 4/80, 12/00, 14/18, 20/00, 30/08, 297/02, C08L 33/06, 57/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO99/05184</b></p> <p>(43) 国際公開日 1999年2月4日 (04.02.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03350</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月28日 (28.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/201346 1997年7月28日 (28.07.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 中川佳樹(NAKAGAWA, Yoshiki)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業株式会社 総合研究所 神戸研究所内 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: <b>POLYMERS AND PROCESS FOR PRODUCING POLYMERS</b></p> <p>(54)発明の名称 重合体及び重合体の製造方法</p> <p>(57) Abstract A process for producing elongated-chain polymers or star polymers by polymerizing a vinyl monomer by living radical polymerization, wherein a compound having two or more polymerizable carbon-to-carbon double bonds is added at the end of the polymerization; elongated-chain polymers or star polymers produced by this process; and a composition comprising a polymer having a terminal hydroxyl group among the above-described polymers and a compound having two or more functional groups reactive with the hydroxyl group in the molecule as indispensable components.</p>		

(57)要約

リビングラジカル重合においてビニル系単量体を重合し、重合終点において、2つ以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物を添加することにより、鎖延長された重合体あるいは、星形重合体を製造する方法。上記方法により得られる鎖延長された重合体あるいは、星形重合体。上記重合体のうち末端に水酸基を有する重合体と、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物とを必須成分とする組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

## 明細書

## 重合体及び重合体の製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、鎖延長されたあるいは、星形の構造を持つビニル系重合体及び製造法、そして該重合体を用いた組成物に関する。

## 背景技術

- 星形重合体は、中央部から放射線状に直線上の腕となる重合体が伸びているものであり、直鎖の重合体とは異なる様々な性質を持つことが知られている。星形重合体の合成法としては、大きく分けて2種類の方法が挙げられる。1つは、中心となる化合物あるいは重合体から腕となる重合体を成長させる方法で、もう一つは、腕となる重合体をまずつくり、それを繋げて星形とする方法である。腕を繋げる方法としては、末端の官能基と反応する官能基を複数持つ化合物と反応させる方法と、重合性基を複数持つ化合物を腕の重合後に添加する方法が挙げられる。

- このような星形重合体を構成する重合体としては、ホモポリマー、コポリマーともにあり、その種類としては、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリジエン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン等様々なものがある。
- 20 制御された星形構造を得る場合、どの方法で製造する場合でも、重合が制御されている必要があるため、アニオン重合、リビングカチオン重合あるいは縮重合が多く用いられる。

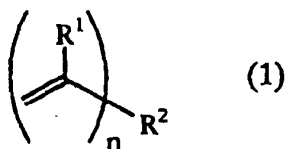
- 上に例示した、イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系重合体で星形の構造を有するものは、まだほとんど実用化されていない。中でも、重合成長末端を結合することにより、鎖延長あるいは星形構造を構築する方法は、成功していない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基や架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用さ

れている。その一方で、アクリル系重合体の重合制御は、その副反応のために容易でなく、重合後の鎖延長あるいは星形構造の構築などは非常に困難である。

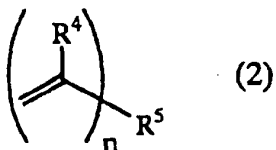
従って、本発明においては、ラジカル重合性のビニル系単量体からなる鎖延長されたあるいは星形構造を持つ重合体を製造する方法ならびにその重合体、さら  
5 にはこの重合体を用いた組成物を提供することを課題とする。

#### 発明の要約

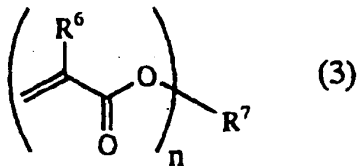
上述された鎖延長された重合体あるいは星形重合体は、リビングラジカル重合、好ましくは原子移動ラジカル重合の終点で、一般式 1、2 あるいは 3 から選ばれ  
10 る化学式によって示されるカップリング剤を添加することにより製造される。



(上の式中、 $R^1$ はPh、CN、 $CO_2R^3$  ( $R^3$ は一価の有機基) から選ばれる基であり、且つ、 $R^2$ は二価以上の有機基であり、 $n$ は2以上の整数である。)



(上の式中、 $R^4$ はH、Me、炭素数1から20の有機基から選ばれる基であり、且つ、 $R^5$ は二置換以上のベンゼン基、ナフタレン基であり、 $n$ は2以上の整数  
15 である。)



(上の式中、 $R^6$ はH、Me、CN、炭素数1から20の有機基から選ばれる基

であり、且つ、 $R^7$ は二価以上の有機基であり、 $n$ は2以上の整数である。)

この製造法において、重合を開始する官能基以外の他の官能基を有する化合物を開始剤として用いると、末端に官能基を持つ鎖延長された重合体あるいは星形重合体が製造される。

- 5    また本発明は、本発明の方法により得ることができる重合体である。この重合体は本発明の方法により製造されたものに限定されるものではない。

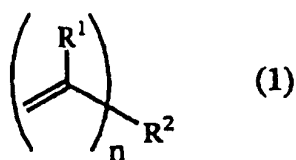
本発明の重合体は、分子量分布が狭いという特徴も有する。

- さらに、本発明の水酸基を末端に有する重合体は、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物と合わせることであり硬化性の組成物が得ら  
10    れる。

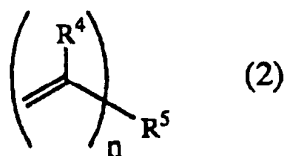
#### 発明の詳細な開示

- 本発明は、リビングラジカル重合においてビニル系単量体を重合し、重合終点において、2つ以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物を添加すること  
15    により、鎖延長された重合体あるいは、星形重合体を製造する方法である。

2つ以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物は、特に限定はされないが、一般式1、2あるいは3から選ばれる化学式によって示される化合物であることが好ましい。

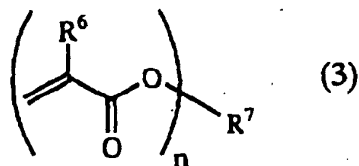


- (上の式中、 $R^1$ はPh、CN、 $CO_2R^3$  ( $R^3$ は一価の有機基)から選ばれる  
20    基であり、且つ、 $R^2$ は二価以上の有機基であり、 $n$ は2以上の整数である。)



(上の式中、 $R^4$ はH、Me、炭素数1から20の有機基から選ばれる基であり、

且つ、 $R^5$ は二置換以上のベンゼン基、ナフタレン基であり、 $n$ は2以上の整数である。)



(上の式中、 $R^6$ はH、Me、CN、炭素数1から20の有機基から選ばれる基であり、且つ、 $R^7$ は二価以上の有機基であり、 $n$ は2以上の整数である。)

5 これらの化合物については、後で詳述する。

まず、以下にリビングラジカル重合について説明する。

リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、コバルトポルフィリン錯体(J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943)やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの(Macromolecules, 1994, 27, 7228)、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合(Atom Transfer Radical Polymerization)などがあげられる。原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される。具体的には、Matyjaszewskiらの文献、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866; あるいはSawamotoらの文献、Macromolecules 1995, 28, 1721、国際公開特許WO96/30421及びWO97/18247等が挙げられる。これらの方法によると一般的に非常に重合速度が高く、ラジカ

ル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い（すなわち $M_w/M_n$ 値が1.1～1.5程度である）重合体を得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

- 5 本発明において、これらのうちのどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合が好ましい。

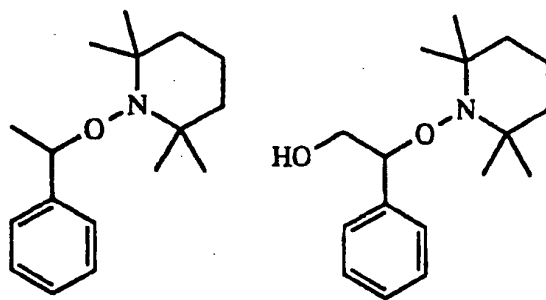
まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるものについて説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（ $=N-O\cdot$ ）をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニ  
10 トロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジ  
15 ニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニ  
20 トロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1～1.0モ  
25 ルが適当である。

ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド

等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する星型重合体

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

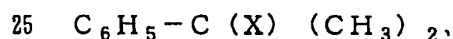
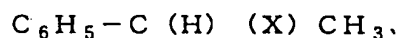
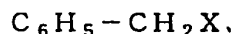
次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合について説明する。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するエ

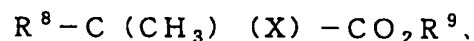
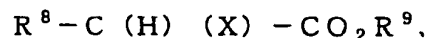


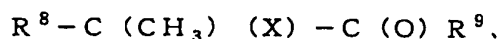
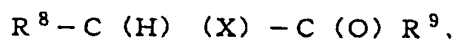
ステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いることが好ましい。上記リビングラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好ましいものとして、7、8、9、10、11族の遷移金属錯体が、さらに好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ )も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ )も、触媒として好適である。

原子移動ラジカル重合では、限定はされないが、開始剤として、有機ハロゲン化合物(例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)又はハロゲン化スルホニル化合物等を用いる。具体的に例示するならば、

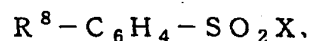


(ただし、上の化学式中、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)





- (式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は、同一若しくは異なって、水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(上記の各式において、 $R^8$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

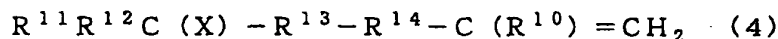
- 10 等が挙げられる。

原子移動ラジカル重合では、しばしば開始部位を2つ以上持った開始剤が用いられるが、本発明においては、1官能の開始剤が好ましい。

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。

- 15 このような場合、主鎖末端に官能基を有するビニル系重合体が製造され、本発明の方法によりこれをカップリングさせることにより、末端に官能基を持った重合体が得られる。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

- 20 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式4に示す構造を有するものが例示される。

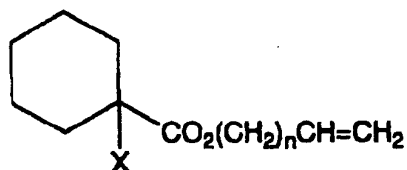
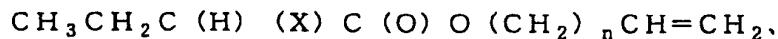
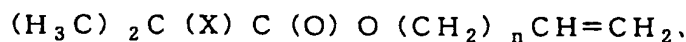
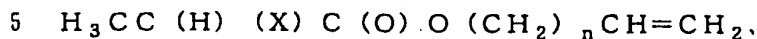
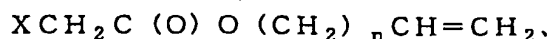


- (式中、 $R^{10}$ は水素、またはメチル基、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 $R^{13}$ は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 $R^{14}$ は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでも良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

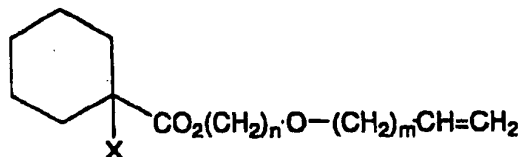
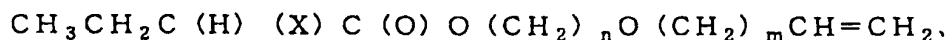
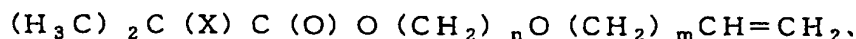
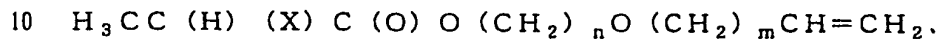
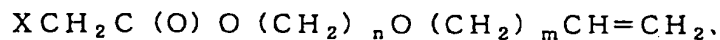
置換基 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

$R^{11}$ と $R^{12}$ は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

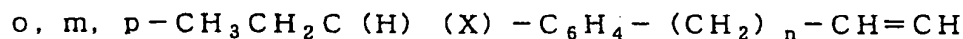
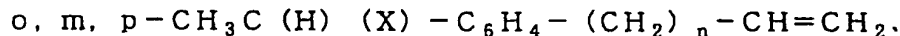
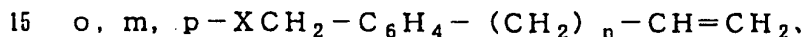
一般式4で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

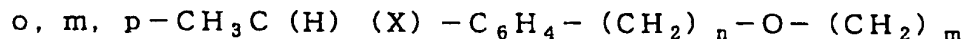


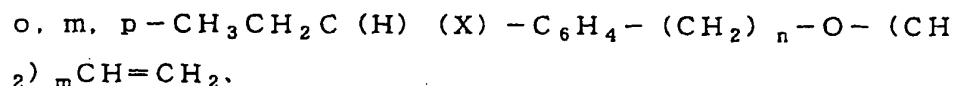
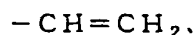
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



2、

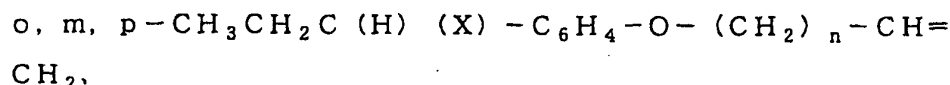
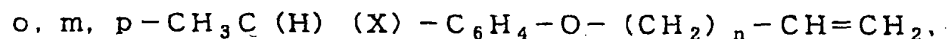
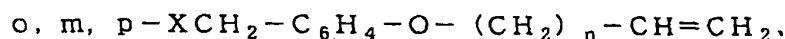
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



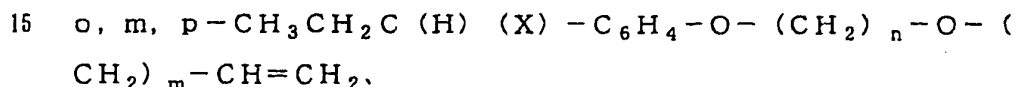
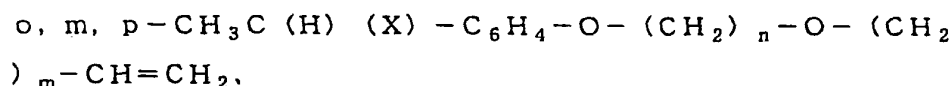
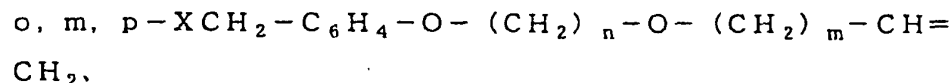


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、

5 mは0～20の整数)



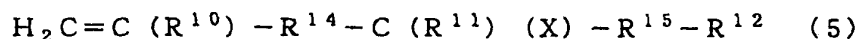
10 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式5で示される化

20 合物が挙げられる。



(式中、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、Xは上記に同じ、 $\text{R}^{15}$ は、直接結合、 $-\text{C (O) O-}$ (エステル基)、 $-\text{C (O) -}$ (ケト基)、または、 $\text{o-}$ 、 $\text{m-}$ 、 $\text{p-}$ フェニレン基を表す)

25  $\text{R}^{14}$ は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 $\text{R}^{15}$ として $\text{C (O) O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合

であってもよい。R<sup>14</sup>が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R<sup>15</sup>としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

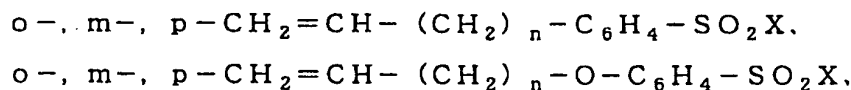
式5の化合物を具体的に例示するならば、

- 5 CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>X、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>X、  
 CH<sub>2</sub>=CHC(H)(X)CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(H)(X)CH<sub>3</sub>、  
 CH<sub>2</sub>=CHC(X)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>=CHC(H)(X)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、  
 CH<sub>2</sub>=CHC(H)(X)CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、  
 CH<sub>2</sub>=CHC(H)(X)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、  
 10 CH<sub>2</sub>=CHC(H)(X)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、  
 CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C(H)(X)-CO<sub>2</sub>R、  
 CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H)(X)-CO<sub>2</sub>R、  
 CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(H)(X)-CO<sub>2</sub>R、  
 CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>C(H)(X)-CO<sub>2</sub>R、  
 15 CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、  
 CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、  
 CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

- 20 等を挙げることができる。

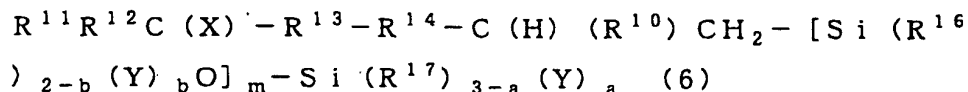
アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

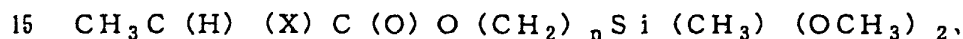
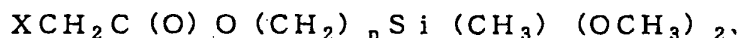
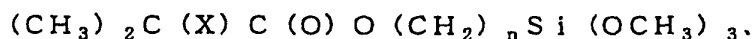
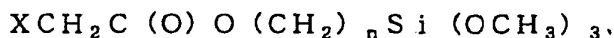
- 25 等である。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式6に示す構造を有するものが例示される。

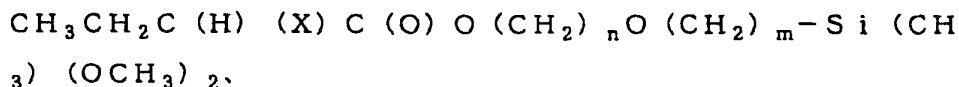
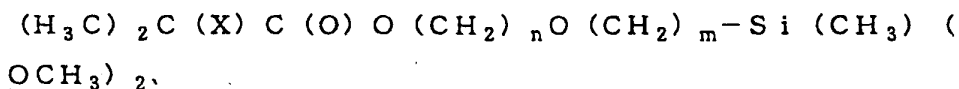
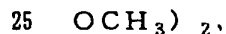
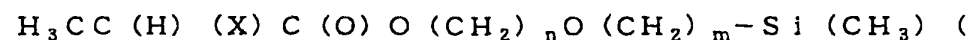
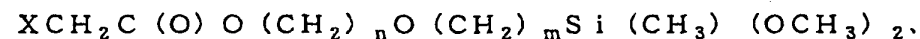
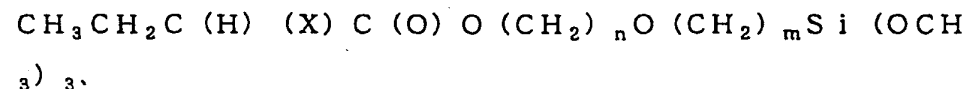
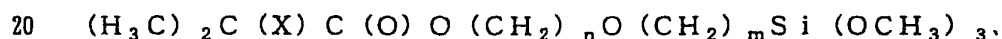
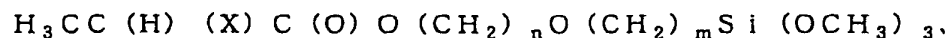
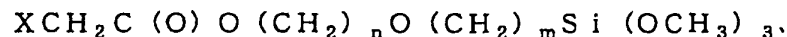


(式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $X$ は上記に同じ、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または  
 $(R')_3SiO-$  ( $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個  
 の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシ  
 5 ロキシ基を示し、 $R^{16}$ または $R^{17}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であ  
 ってもよく、異なってもよい。 $Y$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が  
 2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は  
 0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の  
 整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

10 一般式6の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、 $X$ は塩素、臭素、ヨウ素、 $n$ は0～20の整数)

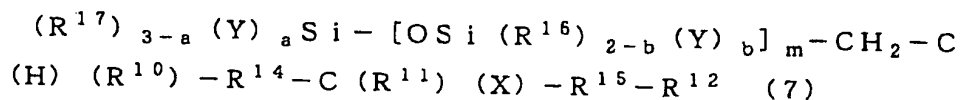


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

- o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 5 o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 10 o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 15 o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 20 o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 25 o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)  
 等が挙げられる。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式 7 で示される構造を有するものが例示される。



- 5 (式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$ 、 $Y$ は上記に同じ)

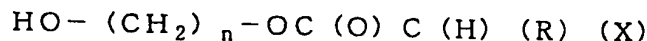
このような化合物を具体的に例示するならば、

- $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ ,  
 $(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ ,  
 10  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ ,  
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ ,  
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$ ,  
 15  $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$ ,  
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$ ,  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ ,  
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ ,  
 20  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ ,  
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ .

(上記の各式において、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素、 $R$ は炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

- 25 上記水酸基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素、 $R$ は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、 $n$ は 1～20 の整数)

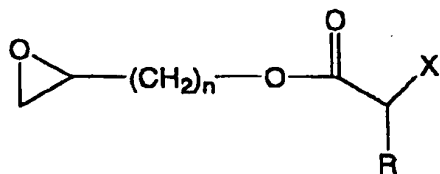


上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



- (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



- (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)
- 10 本発明に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを  
用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル  
酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メ  
タ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)ア  
クリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリ  
15 ル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸  
シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n  
-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノ  
ニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アク  
リル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、  
20 (メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシ  
ブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2  
-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グ  
リシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキ  
シプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付  
25 加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2

- ートリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)
- 5 アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系
- 10 モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、
- 15 エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、
- 20 プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構
- われない。共重合させる場合は、ランダム共重合でもブロック共重合でも構わ
- 25 が、ブロック共重合が好ましい。なかでも、生成物の物性等から、(メタ)アクリル系単量体、アクリロニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体及びケイ素含有ビニル系単量体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマ

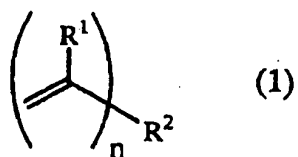
一を他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

本発明のリビングラジカル重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO<sub>2</sub>を媒体とする系においても重合を行うことができる。

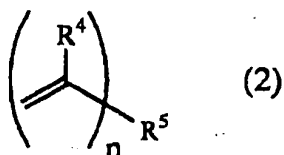
また、本発明の重合は、特に限定はされないが、0℃～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは室温～150℃である。

このようなりビングラジカル重合の終点において、2つ以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物を添加すると、カップリング反応が起こり、鎖延長された、あるいは、星形構造を持つ重合体が生成する。この場合、上記2つ以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物の使用量によっては、鎖延長された重合体であって星型構造を持たないものが生成することもあり、又は、星型構造を持つ重合体が生成することもある。本発明は、この両方の場合を含むものである。重合の終点とは、単量体の好ましくは80%以上が反応した時点、さらに好ましくは90%以上が反応した時点、特に好ましくは95%以上が反応した時点、最も好ましくは99%以上が反応した時点である。

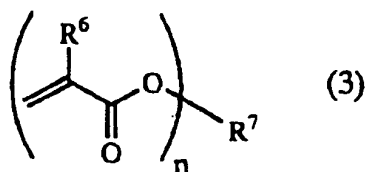
2つ以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物としては、限定はされないが、一般式1、2、3に示される化合物から選ばれる。



(上の式中、 $\text{R}^1$ はPh、CN、 $\text{CO}_2\text{R}^3$  ( $\text{R}^3$ は一価の有機基) から選ばれる基であり、且つ、 $\text{R}^2$ は二価以上の有機基であり、 $n$ は2以上の整数である。)



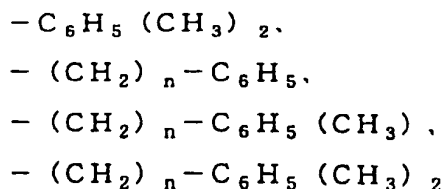
(上の式中、 $\text{R}^4$ はH、Me、炭素数1から20の有機基から選ばれる基であり、且つ、 $\text{R}^5$ は二置換以上のベンゼン基、ナフタレン基であり、 $n$ は2以上の整数である。)



(上の式中、 $\text{R}^6$ はH、Me、CN、炭素数1から20の有機基から選ばれる基であり、且つ、 $\text{R}^7$ は二価以上の有機基であり、 $n$ は2以上の整数である。)

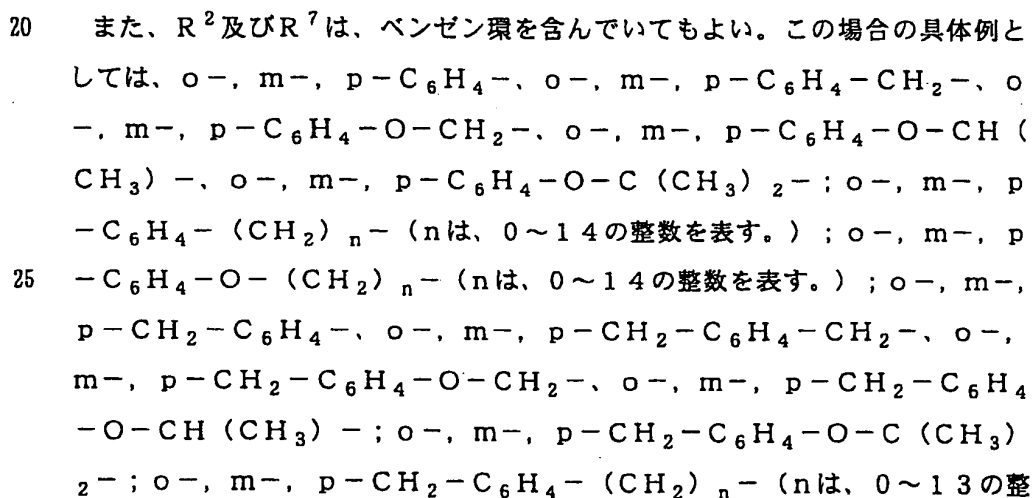
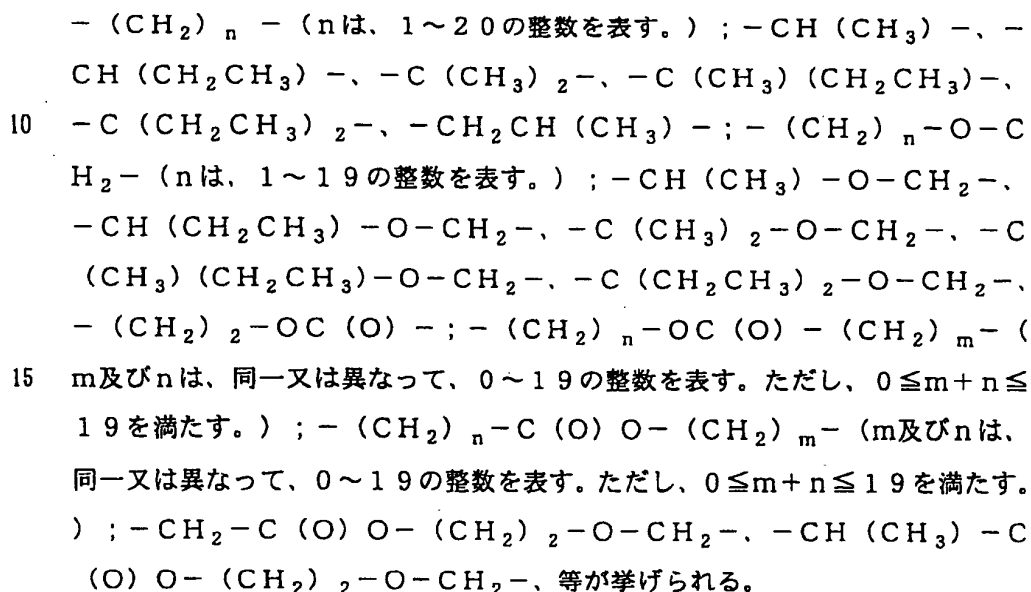
上記各式において、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^6$ で表される一価の有機基としては、特に限定されないが、以下のものが例示される。

- 10  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、  
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、  
 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、  
 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、  
 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、  
 15  $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、  
 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、  
 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、



5 (nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

上記各式において、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^7$ は、二価以上の有機基であり、限定はされないが、以下のようなものが例示される。



数を表す。) ; o-, m-, p-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは、0~13の整数を表す。) ; o-, m-, p-C(O)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは、0~12の整数を表す。) 等が挙げられる。

上記化合物を具体的に例示するならば、特に限定はされないが、1, 3-ジビ  
5 ニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 2-ジイソプロペニルベンゼン、  
1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1,  
3-ジビニルナフタレン、1, 8-ジビニルナフタレン、2, 4-ジビニルビフ  
フェニル、1, 2-ジビニル-3, 4-ジメチルベンゼン、1, 3-ジビニル-4,  
5, 8-トリブチルナフタレン、2, 2'-ジビニル-4-エチル-4'-プロ  
10 ビルビフェニル等のポリビニル芳香族化合物、エチレングリコールジメタクリレ  
ート、エチレングリコールジアクリレート等のポリ(メタ)アクリレート等が挙  
げられる。これらの内では、ポリビニル芳香族化合物が好ましく、さらにジビニ  
ルベンゼンが好ましい。

重合性のアルケニル基を2つ以上持つ化合物を添加する量は、特に限定はされ  
15 ないが、好ましくはそのオレフィンの数が、腕となる重合体の成長末端の数と同  
数以上である。少ない場合は、カップリングされない重合体が多量に残存してし  
まうことがある。さらに好ましくは、重合性のアルケニル基を2つ以上持つ化  
合物を添加する量は、特に限定されないが、そのオレフィンの数が、腕となる重  
合体の成長末端の数の20倍以下、より好ましくは10倍以下、特に好ましくは5倍  
20 以下である。

このカップリング剤添加後の反応条件は、特に限定はされないが、腕となる重  
合体の重合条件と同じで構わない。

また、本発明は、本発明の方法により得ることができる重合体である。この重  
合体は本発明の方法により製造されたものに限定されるものではない。

25 本発明の重合体は、限定はされないが、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエ  
ーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(Mw)と数  
平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が狭いという特徴も有する。分子量分布  
の値は好ましくは、3以下であり、更に好ましくは2以下であり、より好まし  
くは1.8以下であり、特に好ましくは1.6以下であり、特別に好ましくは1.

4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、特に限定はされないが、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにて行う。数平均分子量等は、ポリスチレン換算で求めることができる。星形重合体のGPCで測定した分子量は一般に真の分子量よりも低く出ることが知られている。

本発明により得られた末端に水酸基を有する重合体は、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物と合わせることで硬化性の組成物が得られる。

本発明の末端に水酸基を有する重合体（これ以降、重合体（I）と表す）を含む組成物は、重合体（I）に加えて、従来公知の水酸基を有する低分子化合物や従来公知の水酸基を有するポリマー（アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィンポリオール等）を含んでいても良い。

水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物（a）としては、特に限定はされないが、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物（b）メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合化物などのアミノプラスト樹脂（c）、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物などの1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物（d）などが挙げられる。

1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物（b）は、いわゆる、多官能イソシアネート化合物である。この多官能イソシアネート化合物（b）としては、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）の如きピュレットポリイソシアネート化合物；デスモジュールIL、HL（バイエルA.G.社製）、コロネートEH（日本ポリ

ウレタン工業（株）製の如きイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート化合物；スミジュールL（住友バイエルウレタン（株）社製）の如きアダクトポリイソシアネート化合物、コロネートHL（日本ポリウレタン社製）の如きアダクトポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

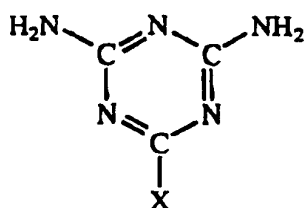
重合体（I）と、多官能イソシアネート化合物（b）とを含んでなる組成物のよりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物（b）としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）等の芳香環を有しないイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

重合体（I）と、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物（b）との配合比については、特に限定はされないが、たとえば、この化合物（b）が有するイソシアネート基と、重合体（I）が有する水酸基との比率（NCO/OH（モル比））が0.5～1.5であることが好ましく、0.8～1.2であることがより好ましい。ただし、この組成物を、優れた耐候性が要求される用途に用いる場合は、NCO/OH＝3.0程度までのモル比で用いることもある。

なお、重合体（I）含有組成物中の成分である重合体（I）と、多官能性イソシアネート化合物（b）とのウレタン化反応を促進するために、必要に応じて、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いることは自由である。

重合体（I）含有組成物に用いられるアミノプラスト樹脂（c）としては、特に限定はされないが、たとえば、下記一般式で表わされるトリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの反応物（メチロール化物）、前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの低縮合化物、これらの誘導体、ならびに尿素樹脂などが挙げられる。





(式中、Xはアミノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、メチル基またはビニル基を表わす。)

上記一般式で表わされるトリアジン環含有化合物としては、特に限定はされないが、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、  
 5 メチルグアナミン、ビニルグアナミンなどを挙げることができる。これらは、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの反応物またはその誘導体としては、特に限定されないが、ヘキサメトキシメチルメラミンやテトラメトキシメチルベンゾグアナミン等が挙げられる。また、前記トリアジン環含有化合物  
 10 とホルムアルデヒドとの低縮合化合物またはその誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、前記トリアジン環含有化合物が、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 結合および/または $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 結合を介して数個結合した低縮合化合物やアルキルエーテル化ホルムアルデヒド樹脂(サイメル(三井サイアミド(株)製))などが挙げられる。これらのアミノプラスト樹脂(c)は、  
 15 種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

前に例を示したアミノプラスト樹脂(c)を合成する際に用いられる前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの比率は、使用される用途により異なるが、これらのトリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとのモル比(トリアジン環含有化合物/ホルムアルデヒド)が1~6の範囲であることが好ましい。  
 20 次に、重合体(I)と、化合物(a)としてアミノプラスト樹脂(c)とを必須成分として含む、重合体(I)含有組成物における、重合体(I)とアミノプラスト樹脂(c)との比率(重量比)は、95:5~50:50が好ましく、80:20~60:40がより好ましい。

重合体(I)およびアミノプラスト樹脂(c)を必須成分とする、重合体(I)  
 25 )含有組成物中に、反応を促進するためにバトールエンスルホン酸、ベンゼンス

ルホン酸等の従来公知の触媒を用いることは自由である。

重合体(I)含有組成物に用いられる、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(d)としては、特に限定はされないが、たとえば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレ  
5 フタル酸、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ジフェン酸、ナフタレンジカルボン酸などの多官能カルボン酸またはその無水物、および、これらのハロゲン化物、カルボキシル基を複数個有するポリマーなどが挙げられる。化合物(d)は、1個のみを用いてもよいし、2個以上を併用してもよい。化合  
10 物(d)と、重合体(I)中の水酸基とのモル比(化合物(d)/重合体(I)中の水酸基)は、1~3であることが好ましく、1~2であることがより好ましい。

本発明において製造された重合体は、限定はされないが、潤滑油組成物等  
15 使用される。また、末端に官能基をもつ重合体の場合、その水酸基、架橋性シリル基、あるいは、アルケニル基などの官能基をそのまま利用する、あるいは架橋性シリル基などの他の官能基に変換して架橋反応を起こすことにより、エラストマーにすることができる。この具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。

20

発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明の具体的な実施例を示すが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

#### 25 実施例 1

30 mLのガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(10.0 mL、8.94 g、69.75 mmol)、臭化第一銅(250 mg、1.74 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(0.364 mL、302 mg、1.74 mmol)、およびトルエン(1 mL)を仕込み、冷却後減圧脱気したのち窒素ガスで置

換した。よく攪拌した後、2-ブロモプロピオン酸メチル（0.195 mL、291 mg、1.74 mmol）を添加し、70℃で加熱攪拌した。30分後にジビニルベンゼン（3.49 mmol）を添加し、70℃で加熱攪拌を継続した。混合物を酢酸エチルで希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、星形ポリ（アクリル酸ブチル）を得た。ジビニルベンゼンを添加する時点で、アクリル酸ブチルの反応率は99%以上で、生成した重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により4900、分子量分布は1.26であった。最終的に得られた主生成物は、数平均分子量52100、分子量分布1.24であった。

### 実施例 2

30 mLのガラス反応容器に、アクリル酸ブチル（10.0 mL、8.94 g、69.75 mmol）、臭化第一銅（250 mg、1.74 mmol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（0.364 mL、302 mg、1.74 mmol）、およびトルエン（1 mL）を仕込み、冷却後減圧脱気したのち窒素ガスで置換した。よく攪拌した後、2-ブロモプロピオン酸メチル（0.195 mL、291 mg、1.74 mmol）を添加し、70℃で加熱攪拌した。30分後にジビニルベンゼン（0.87 mmol）を添加し、70℃で加熱攪拌を継続した。混合物を酢酸エチルで希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、星形ポリ（アクリル酸ブチル）を得た。ジビニルベンゼンを添加する時点で、アクリル酸ブチルの反応率は99%以上で、生成した重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により4800、分子量分布は1.22であった。最終的に得られた主生成物は、数平均分子量33300、分子量分布1.19であった。

### 実施例 3

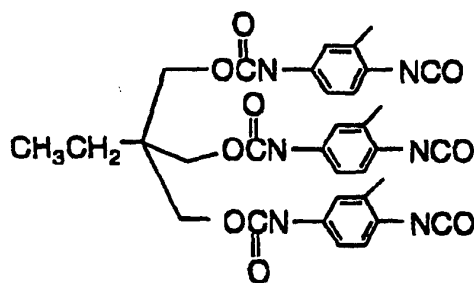
30 mLのガラス反応容器に、アクリル酸ブチル（10.0 mL、8.94 g、

69.75 mmol)、臭化第一銅(250 mg、1.74 mmol)、ペンタ  
 メチルジエチレントリアミン(0.364 mL、302 mg、1.74 mmol  
 )、およびトルエン(1 mL)を仕込み、冷却後減圧脱気したのち窒素ガスで置  
 換した。よく攪拌した後、プロモプロピオン酸-2-ヒドロキシエチル(344  
 5 mg、1.74 mmol)を添加し、70℃で加熱攪拌した。35分後にジビニ  
 ルベンゼン(0.87 mmol)のn-ヘキサン溶液を添加し、70℃で加熱攪  
 拌を継続し、8時間後に反応を停止した。混合物を酢酸エチルで希釈し、活性ア  
 ルミナのカラムを通して触媒を除去し、水酸基を末端に有する星形ポリ(アクリ  
 ル酸ブチル)を得た(収量5.20 g)。アクリル酸ブチルの反応率は99%以  
 10 上で、最終的に得られた主生成物である星形重合体の数平均分子量はGPC測定  
 (ポリスチレン換算)により36000、分子量分布は1.58であった。

#### 実施例 4

実施例 3 で得られた水酸基を末端に有する星形ポリ(アクリル酸ブチル)(0.  
 15 5 g)と下式に示す3官能イソシアネート化合物(一方社油脂製B-45)(0.  
 135 g)をよく混合した。なお、混合割合は、(メタ)アクリル系重合体の水  
 酸基と、イソシアネート化合物のイソシアネート基がモル比で1/1となる量と  
 した。

上記混合物を減圧下に脱泡し、型枠に流し込んで80℃で15時間加熱硬化さ  
 20 せた。ゴム状の硬化物が得られた。得られた硬化物をトルエンに24時間浸漬し、  
 前後の重量変化から、ゲル分率を算出した。結果は96%であり、末端に定量的  
 に水酸基が導入されていることが確認された。



## 実施例 5

100 mL のガラス反応容器に、2-ブロモプロピオン酸メチル (0.195 mL、291 mg、1.74 mmol) を開始剤、臭化第一銅 (250 mg、1.74 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミンを触媒として、アクリル酸ブチル (10.0 mL、8.94 g、69.75 mmol) を 70℃ で重合した。重合率が 98% の時点で、ジビニルベンゼン (0.87 mmol) を添加し、重合を継続した。図 1 に重合系からのサンプリング物の GPC 分析の経時変化を示す。すなわち、(1-1) から (1-4) に至る時間の経過とともに、重合体の分子量分布は変化している。ジビニルベンゼン添加前の直鎖重合体は数平均分子量 6000、分子量分布 1.38 で、最終的な星形重合体は数平均分子量 34000、分子量分布 1.57 であった。ほぼ全ての直鎖重合体が星型重合体となり、しかも、生成した星形重合体は単分散で分子量分布が非常に狭いことが解る。

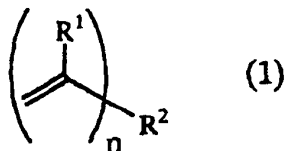
## 15 産業上の利用可能性

本発明によれば、様々なラジカル重合性の単量体から、容易に構造を制御した鎖延長された、あるいは星形構造を持つ重合体を得られ、また、官能基を末端に持つ同様の重合体も得ることができる。また、本発明の重合体は分子量分布が狭いという特徴も持つ。水酸基を末端に有する重合体と水酸基と反応可能な官能基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物とから硬化性組成物が得られる。

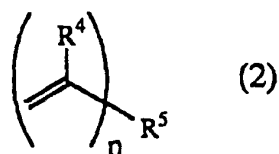
## 請求の範囲

1. リビングラジカル重合においてビニル系単量体を重合し、重合終点において、2つ以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物を添加することにより、鎖延長された重合体あるいは、星形重合体を製造する方法。

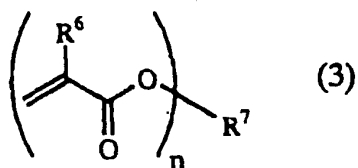
2. 2つ以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物が、一般式1、2あるいは3から選ばれる化学式によって示される化合物であることを特徴とする請求の範囲1記載の方法。



- 10 (上の式中、 $R^1$ はPh、CN、 $CO_2R^3$  ( $R^3$ は一価の有機基)から選ばれる基であり、且つ、 $R^2$ は二価以上の有機基であり、 $n$ は2以上の整数である。)



- (上の式中、 $R^4$ はH、Me、炭素数1から20の有機基から選ばれる基であり、且つ、 $R^5$ は二置換以上のベンゼン基、ナフタレン基であり、 $n$ は2以上の整数である。)



- 15 (上の式中、 $R^6$ はH、Me、CN、炭素数1から20の有機基から選ばれる基であり、且つ、 $R^7$ は二価以上の有機基であり、 $n$ は2以上の整数である。)

3. 重合性オレフィン単量体が、メタ（アクリル）系単量体、アクリロニトリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体及びケイ素含有ビニル系単量体である場合の請求の範囲 1 または 2 記載の製造方法。
- 5
4. リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求の範囲 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。
5. 原子移動ラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、
- 10 鉄である場合の請求の範囲 4 記載の方法。
6. 原子移動ラジカル重合の開始剤が、重合を開始する官能基以外に他の官能基をもつ化合物である場合の請求の範囲 4 または 5 記載の方法。
- 15 7. 官能基を有する開始剤の官能基が水酸基である場合の請求の範囲 6 記載の方法。
8. 官能基を有する開始剤の官能基が架橋性シリル基である場合の請求の範囲 6 記載の方法。
- 20
9. 添加する 2 つ以上の重合性の炭素－炭素二重結合を有する化合物がジビニルベンゼンあるいはジイソプロペニルベンゼンである場合の請求の範囲 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。
- 25 10. 2 つ以上の重合性の炭素－炭素二重結合を有する化合物を添加する前にリビングラジカル重合において製造される重合体がブロック共重合体であることを特徴とする請求の範囲 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。
11. 生成する重合体の分子量が、カップリング剤添加前と比較して、2 倍以

上となる場合の請求の範囲 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の方法。

1 2. 生成する重合体の分子量分布が 2 以下である場合の請求の範囲 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

5

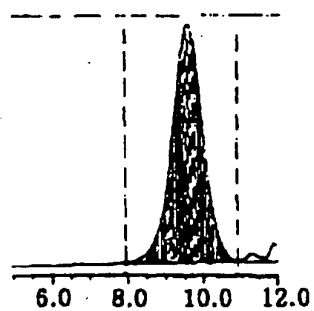
1 3. 請求の範囲 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の方法により得ることができる、鎖延長された重合体あるいは、星形重合体。

1 4. 請求の範囲 1 3 記載の重合体のうち末端に水酸基を有する重合体と、水  
10 酸基と反応可能な官能基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物とを必須成分とする組成物。

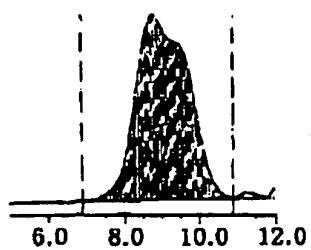


1 / 1

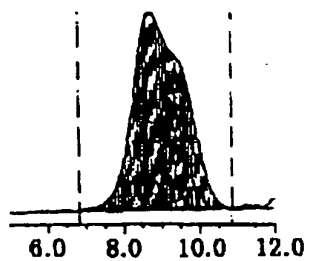
図 1



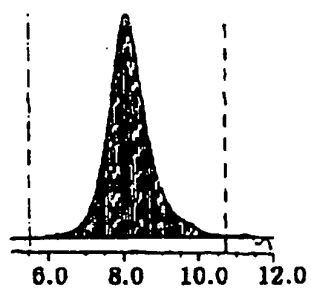
(1-1)



(1-2)



(1-3)



(1-4)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03350

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08F8/00, 4/04, 4/32, 4/50, 4/80, 12/00, 14/18, 20/00, 30/08, 297/02, C08L33/06, 57/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08F4/00-4/82, 8/00, 297/00-297/08, 20/00-20/50, 120/00-120/50, 220/00-220/50, C08L33/00-33/16, 57/00-57/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 07-053630, A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 28 February, 1995 (28. 02. 95), Claims ; Par. Nos. [0007] to [0025], [0030] to [0065] & EP, 632075, A2 & US, 5594072, A	1-4, 9-14
X	JP, 04-178407, A (Kao Corp.), 25 June, 1992 (25. 06. 92), Claims ; page 3, upper right column, 7th line from the bottom to page 6 & DE, 4137215, A & US, 5328956, A	1-4, 9, 11-13
X	JP, 04-045105, A (Tonen Corp.), 14 February, 1992 (14. 02. 92), Claims ; page 2, upper right column, line 18 to page 5, lower left column, line 6 (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
20 October, 1998 (20. 10. 98)Date of mailing of the international search report  
27 October, 1998 (27. 10. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03350

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 10-152513, A (Eruf Atkem S.A.), 9 June, 1998 (09. 06. 98), Claims ; Par. Nos. [0010] to [0082] & EP, 826698, A1 & FR, 2752845, A1 & CA, 2209061, A	4, 5
A	JP, 08-143678, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 4 June, 1996 (04. 06. 96), Claims ; Par. Nos. [0006] to [0011] (Family: none)	6, 8
A	JP, 08-283310, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29. 10. 96), Claims ; Par. Nos. [0013] to [0068], [0081] to [0124] (Family: none)	6, 7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03350

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C08F8/00, 4/04, 4/32, 4/50, 4/80, 12/00, 14/18,  
20/00, 30/08, 297/02, C08L33/06, 57/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C08F4/00-4/82, 8/00, 297/00-297/08, 20/00-20/50,  
120/00-120/50, 220/00-220/50,  
C08L33/00-33/16, 57/00-57/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 07-053630, A (シエル・インターナショナル・リ サーチ・マートスハツペイ・ペー・ヴェー), 28. 2月. 199 5 (28. 02. 95), 特許請求の範囲、第 [0007] - [0025] 段落、第 [003 0] - [0065] 段落 & EP, 632075, A2&US, 5594072, A	1-4, 9-14
X	J P, 04-178407, A (花王株式会社), 25. 6月. 1 992 (25. 06. 92), 特許請求の範囲、第3頁右上欄下から7行-第6頁 & DE, 4137215, A&US, 5328956, A	1-4, 9, 11-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも  
の「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理  
論の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 10. 98

国際調査報告の発送日

27.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進



4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 04-045105, A (東燃株式会社), 14. 2月. 1992 (14. 02. 92), 特許請求の範囲、第2頁右上欄第18行-第5頁左下欄第6行 (ファミリーなし)	1
P	J P, 10-152513, A (エルフ アトケム エス. エイ.), 9. 6月. 1998 (09. 06. 98), 特許請求の範囲、第 [0010] - [0082] 段落 & EP, 826698, A1 & FR, 2752845, A1 & C A, 2209061, A	4, 5
A	J P, 08-143678, A (新日鐵化学株式会社), 4. 6月. 1996 (04. 06. 96), 特許請求の範囲、第 [0006] - [0011] 段落 (ファミリーなし)	6, 8
A	J P, 08-283310, A (株式会社日本触媒), 29. 10月. 1996 (29. 10. 96), 特許請求の範囲、第 [0013] - [0068] 段落、第 [0081] - [0124] 段落 (ファミリーなし)	6, 7

様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1992年7月)

\_\_\_\_\_

•

3